

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	
SANADA et al.	:	
	:	
Serial No. Herewith	:	Group Art Unit: TBD
	:	
Filed: Herewith	:	Examiner: TBD
	:	
Title: METHOD FOR MANAGING	:	
OPERATION OF GAS PHASE REACTION	:	
APPARATUS	:	
	:	
	x	

Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

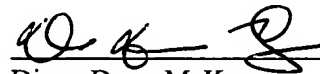
Dear Sir:

Enclosed is a copy of Japanese Priority Document No. 2003-070786 for the above-described application. Accordingly, the claim for priority under 35 U.S.C. § 119 is satisfied.

It is believed that no fee is required. If any additional fees are required, the Commissioner is authorized to charge Deposit Account No. 13-2165.

Respectfully submitted,

Dated: March 9, 2004

  
\_\_\_\_\_  
Diane Dunn McKay  
Reg. No. 34,586  
Attorney for Applicant

MATHEWS, COLLINS, SHEPHERD & McKAY, P.A.  
100 Thanet Circle, Suite 306  
Princeton, NJ 08540  
Tel: 609 924 8555  
Fax: 609 924 3036

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月14日  
Date of Application:

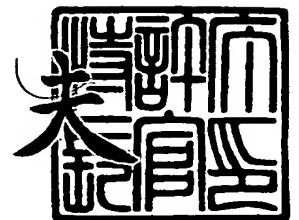
出願番号 特願2003-070786  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-070786]

出願人 株式会社日本触媒  
Applicant(s):

2003年12月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3106413

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002P0363

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C07B 33/00

【発明の名称】 気相反応装置の緊急停止方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 眞田 健次

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 松本 行弘

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 西村 武

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 平尾 晴紀

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

## 【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100124615

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 敏史

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 気相反応装置の緊急停止方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気相酸化反応装置における異常時の緊急停止方法であって、該反応器入口の各導入ガスの流量を基に計算して得られた各ガスの濃度の値と、ガス分析計による分析値とが共に設定範囲外になったときにのみ該装置の運転を停止させることを特徴とする気相酸化反応装置の緊急停止方法。

【請求項 2】 該反応装置に供給される原料が不飽和炭化水素および分子状酸素含有ガスである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 該不飽和炭化水素が炭素原子数 2 ～ 4 の不飽和炭化水素である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 該不飽和炭化水素がプロピレンまたはイソブチレンである請求項 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、不飽和炭化水素の分子状酸素含有ガスによる気相部分酸化反応装置の緊急停止方法に関するものである。詳しく述べると、分子状酸素含有ガスによるプロピレンの気相部分酸化によるアクリル酸やアクロレイン、イソブチレンの気相部分酸化によるメタクリル酸やメクロレイン、エチレンの気相部分酸化によるエチレンオキシド等の製造装置のごとき気相酸化反応装置の緊急停止方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プロピレン、イソブチレン、エチレン等の被酸化原料は、一般に分子状酸素と混合することにより爆発性を生じるので、原料ガス組成が、通常爆発範囲外になるように原料流量と分子状酸素含有ガス流量とが設定されている。

【0003】

したがって、各ガス流量を設定値に制御することにより原料ガス組成の管理を

行なっているが、流量計などの計器に異常が起こった場合、この管理方法ではガス組成が爆発範囲内に入る可能性があるので、該ガス組成を何らかの方法で検出する必要がある。

#### 【0004】

原料ガス組成の検出方法としては、各種のオンライン分析計による分析が一般的である。しかして、従来の気相酸化反応装置では、原料ガス組成の分析値が予め規定された範囲を逸脱した場合、気相酸化反応装置は、直ちにプロセス制御装置などにより自動的に緊急停止される。また、分析計の指示で、各流量の設定値を自動制御することもある（例えば、特許文献1～3参照。）。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開 2001-122805 号公報

##### 【特許文献2】

特開 2001-114706 号公報

##### 【特許文献3】

特開 2001-120984 号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような装置においては、例えば原料ガス組成の分析値が設定値の範囲外を示したとしても、それは分析計の誤作動に基づくものである場合には、運転を停止すれば、それだけ不経済となる。

#### 【0007】

したがって、本発明の目的は、気相酸化反応装置の新規な緊急停止方法を提供することにある。

#### 【0008】

本発明の他の目的は、安全かつ経済性に優れた気相酸化反応装置の新規な緊急停止方法を提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上記諸目的は、下記（１）～（４）により達成される。

**【0010】**

（１） 気相酸化反応装置における異常時の緊急停止方法であって、該反応器入口の各導入ガスの流量を基に計算して得られた各ガスの濃度の値と、ガス分析計による分析値とが共に設定範囲外になったときにのみ該装置の運転を停止させることを特徴とする気相酸化反応装置の緊急停止方法。

**【0011】**

（２） 該反応装置に供給される原料が不飽和炭化水素および分子状酸素含有ガスである前記（１）に記載の方法。

**【0012】**

（３） 該不飽和炭化水素が炭素原子数 2 ～ 4 の不飽和炭化水素である前記（１）または（２）に記載の方法。

**【0013】**

（４） 該不飽和炭化水素がプロピレンまたはイソブチレンである前記（１）～（３）のいずれか一つに記載の方法。

**【0014】**

**【発明の実施の形態】**

本発明における不飽和炭化水素とは、炭素原子数 2 ～ 4 の不飽和炭化水素であり、例えばエチレン、プロピレン、*n*-およびイソブチレン、1, 3-ブタジエン等である。これらは分子状酸素含有ガスにより気相部分酸化により、それぞれ対応する酸化物を生成する。一例を挙げると、例えばプロピレンの部分酸化によりアクリル酸やアクロレイン、イソブチレンの部分酸化によりメタクリル酸やメタクロレイン、エチレンの部分酸化によりエチレンオキサイド、1, 3-ブタジエンの部分酸化により 3, 4-エポキシ-1-ブテン等がある。これらのうち、特にプロピレンの部分酸化によるアクリル酸やアクロレインの製造およびイソブチレンの部分酸化によるメタクリル酸やメタクロレインの製造が好適である。

**【0015】**

つぎに、図面を参照しながら本発明の実施態様について説明する。

**【0016】**



例えば、プロピレンの部分酸化によるアクリル酸の製造について一例を、図 1 に示す。

#### 【0017】

図に示すように、プロピレンを酸化してアクロレインを生成させる工程と、アクロレインを酸化してアクリル酸を生成させる工程とを単一の反応器 1 を用いてプロピレンの接触気相酸化によりアクリル酸を製造するプロセスにおいて、アクロレイン生成用前段触媒を反応器 1 の前段側領域 2 a に、またアクリル酸生成用の後段用触媒を反応器 1 の後段側領域 2 b に充填する。

#### 【0018】

ついで、原料をプロピレン供給源 3 より流量計 4 および調節弁 5 を経て導管 6 より反応器 1 の前段側領域 2 a に供給するとともに、空気供給源 8 より空気を調節弁 9、ブローワー 10 および流量計 11 を経て導管 12 より反応器 1 の前段側領域 2 a に供給する。

#### 【0019】

反応器 1 の後段側領域 2 b より排出される反応生成ガスは、導管 13 より熱交換器 14 を経て吸収塔 15 の下部に導入される。この吸収塔 15 で上部より供給される吸収液 20 と向流接触した反応生成ガスは、アクリル酸等の生成物が吸収液に吸収されて、塔底よりポンプ 16 を経て捕集液 17 として回収される。また、その一部は、調節弁 18 および熱交換器 19 を経て吸収塔 15 の中段へ戻される。未反応プロピレン、窒素ガス等のガスは、塔頂より分離され、導管 21 より流量計 22 および調節弁 23 を経て反応器 1 に一部リサイクルされ、残りのガスは、圧力計 24 および調節弁 25 を経て導管 26 より排出される。

#### 【0020】

プロピレン 3 の流量計 4 の測定値は、配線 27 により信号として入口ガス濃度演算器 28 に送信される。また、空気 8 の流量計 11 の測定値は、配線 29 により信号として入口ガス濃度演算器 28 に送信される。リサイクルガスの調節弁 23 および流量計 22 の測定値も、配線 30 により信号として入口ガス濃度演算器 28 に送信される。さらに、排出ガス 26 の圧力計 24 による測定値は、配線 31 により信号として入口ガス濃度演算器 28 に送信される。吸収塔 15 の塔頂の

温度計 32 の測定値は、配線 33 により信号として調節弁 18 に送信されて、その開閉度を制御して熱交換器 19 を通過させる量が制御されるとともに、配線 34 により信号として入口ガス濃度演算器 28 に送信される。

#### 【0021】

しかして、前記各流量計、温度計、圧力計等により原料プロピレン流量、空気流量、吸収塔の塔頂からのリサイクルガス流量、塔頂温度、塔頂圧力等の測定値と、空気温度、湿度、プロピレン転化率およびプロピレン純度の固定入力値 37 とを使用して物質収支に基づき反応器 1 の入口のプロピレン濃度と酸素濃度とをプロセス制御装置である入口ガス濃度演算器 28 で自動的に計算させ、予め設定されている各濃度上限値と下限値の範囲内であるか否かを判断する。

#### 【0022】

一方、反応器 1 の入口のプロピレン濃度を、ガスクロマトグラフ方式等のガス濃度分析計 7 で分析した値を、配線 36 により入口ガス濃度演算器 28 に送信し、その値が各濃度上限値と下限値の範囲内である否かを判断する。

#### 【0023】

すなわち、図 2 に示すように、各固定入力値 37 と、各部の流量計、温度計および圧力計の値とを基に入口ガス中のプロピレン濃度を算出する、得られたプロピレン濃度を、 $C_3(A)$  とする。

#### 【0024】

一方、ガス濃度分析計 7 によって測定された入口ガス中のプロピレン濃度を  $C_3(B)$  とする。反応時のプロピレン濃度の上限値および下限値を、それぞれ  $C_3(H)$  および  $C_3(L)$  とする。

#### 【0025】

このような装置において、図 2 に示すように、各計器より得られたプロピレン濃度  $C_3(A)$  が設定値である  $C_3(L)$  と  $C_3(H)$  との間にある場合には運転を継続する。

#### 【0026】

そして、プロピレン濃度  $C_3(A)$  が設定値外となった場合には、ガス濃度分析計による分析値であるプロピレン濃度  $C_3(B)$  が設定値である  $C_3(L)$  と  $C$

3 (H) との間にある場合には運転が継続されるが、C<sub>3</sub> (B) が設定値を外れた場合には、入口ガス濃度演算器 28 からの信号が反応器緊急停止装置 35 に送られ、該装置が作動して運転は緊急停止される。

#### 【0027】

以上プロピレン濃度を例に挙げて実施様態を説明したが、酸素濃度についても同様の方法で実施することができる。またこれらはどちらか一方だけの実施でも良いし、両方共に実施することもできる。

#### 【0028】

一般にオンライン分析計はプロセス配管に直接設置されず、サンプルはサンプリング用配管を通じてオンライン分析計に供給される事が多いが、アクリル酸のような易重合性物質の製造用装置ではこの様な配管中に重合物が生成して閉塞し、分析計の誤作動の要因となっている。また、分析計は流量計などと比べより精密な物であり、機械的な動作部分も持っている物もあるので誤作動を起こす可能性が高くなっている。

#### 【0029】

図3は、本発明の他の実施態様を示すもので、プロピレンを酸化して、アクロレインを主として生成する前段反応器 101a と、アクロインおよび未反応のプロピレンを酸化してアクリル酸を主として生成する後段反応器 101b とを反応器として使用するアクリル酸製造プロセスに関するもので、他の部分については、図1に示すプロセスと同様である。なお、同図において図1の符号に100をプラスした符号の部材は、図1に示す同一の部材を表わす。

#### 【0030】

以上は、プロピレンの部分酸化によるアクリル酸の製造プロセスについて説明したが、イソブチレンの部分酸化によるメタクリル酸の製造プロセスについても同様である。

#### 【0031】

##### 【実施例】

つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0032】

### 実施例 1

図 1 に示すように、プロピレンを酸化してアクロレインを生成させる工程と、アクロレインを酸化してアクリル酸を生成させる工程とを単一の反応器 1 を用いてプロピレンの接触気相酸化によりアクリル酸を製造するプロセスにおいて、アクロレイン生成用の前段用触媒として  $\text{Mo}_{12}\text{B}_1\text{Fe}_1\text{Co}_5\text{Ni}_1\text{W}_{0.5}\text{Si}_1\text{K}_{0.06}$  の組成を有する触媒を反応器 1 の前段側領域 2 a に、またアクリル酸生成用の後段用触媒として  $\text{Mo}_{12}\text{V}_{5.0}\text{W}_{1.0}\text{Cu}_{2.2}\text{Sb}_{0.2}$  の組成を有する触媒を反応器 1 の後段側領域 2 b に充填した。

#### 【0033】

ついで、原料であるプロピレンをプロピレン供給源 3 より流量計 4 および調節弁 5 を経て導管 6 より反応器 1 の前段側領域 2 a に供給した。また、空気供給源 8 より空気を調節弁 9、ブローワー 10 および流量計 11 を経て導管 12 より反応器 1 の前段側領域 2 a に供給した。

#### 【0034】

反応器 1 の後段側領域 2 b より排出された反応生成ガスは、導管 13 より熱交換器 14 を経て吸収塔 15 の下部に導入された。この吸収塔 15 で上部より供給される吸収液 20 と向流接触した反応生成ガスは、アクリル酸等の生成物が吸収液に吸収されて、塔底よりポンプ 16 を経て捕集液 17 として回収された。また、その一部は、調節弁 18 および熱交換器 19 を経て吸収塔 15 の中段へ戻された。未反応プロピレン、窒素ガス等のガスは、塔頂より分離され、導管 21 より流量計 22 および調節弁 23 を経て反応器 1 にリサイクルされ、残りのガスは、圧力計 24 および調節弁 25 を経て導管 26 より排出された。

#### 【0035】

プロピレン 3 の流量計 4 の測定値は、配線 27 により信号として入口ガス濃度演算器 28 に送信された。また、空気 8 の流量計 11 の測定値は、配線 29 により信号として入口ガス濃度演算器 28 に送信された。リサイクルガスの流量計 22 の測定値も、配線 30 により信号として入口ガス濃度演算器 28 に送信された。さらに、排出ガス 26 の圧力計 24 による測定値は、配線 31 により信号として入口ガス濃度演算器 28 に送信された。吸収塔 15 の塔頂の温度計 32 の測定



値は、配線 33 により信号として調節弁 18 に送られて、その開閉度を制御して熱交換器 19 を通過させる量が制御されるとともに、配線 34 により信号として入口ガス濃度演算器 28 に送信された。

#### 【0036】

しかして、前記各流量計、温度計、圧力計等により原料プロピレン流量、空気流量、塔頂温度、塔頂圧力等の測定値と、空気温度、湿度、プロピレン転化率およびプロピレン純度の固定入力値 37 とを使用して物質収支に基づき反応器 1 入口のプロピレン濃度と酸素濃度とをプロセス制御装置である入口ガス濃度演算器 28 で自動的に計算させ、予め設定されている各濃度上限値と下限値の範囲内であるか否かを判断した。

#### 【0037】

一方、反応器 1 の入口のプロピレン濃度を、ガスクロマトグラフ方式等のガス濃度分析計 7 で分析した値を、配線 36 により入口ガス濃度演算器 28 に送信し、その値が各濃度上限値と下限値の範囲内であるか否かを判断した。

#### 【0038】

このとき、上記装置は、下記の操作条件で稼動した。

#### 【0039】

プロピレン流量	25.3 m <sup>3</sup> (標準状態) / 分
空気流量	213.7 m <sup>3</sup> (標準状態) / 分
リサイクルガス流量	119.1 m <sup>3</sup> (標準状態) / 分
吸収塔塔頂温度	61.9 °C
吸収塔塔頂圧力	11 kPa

また、上記各固定値は下記の値を使用した。

#### 【0040】

空気温度	31 °C
空気湿度	78 %
プロピレン転化率	97.5 %
プロピレン純度	98.0 %
リサイクルガス流量	119.1 m <sup>3</sup> (標準状態) / 分

また、上記規定された範囲として下記の値を設定した。

【0041】

プロピレン濃度上限値	8.0 容量%
プロピレン濃度下限値	6.5 容量%
酸素濃度上限値	14.6 容量%
酸素濃度下限値	12.0 容量%

装置稼動後各計測値と分析値の値は、下記のとおりであった。

【0042】

プロピレン濃度計算値	7.02 容量%
プロピレン濃度分析値	6.98 容量%
酸素濃度計算値	12.5 容量%
酸素濃度分析値	12.6 容量%

稼動1ヶ月後にプロピレンのオンライン分析計指示値が急に8.5容量%まで上昇したので、手分析による確認を行なったところプロピレン濃度は7.03容量%であった。さらに、オンライン分析計を点検したところ、分離カラムの経年劣化による誤指示と判明し、分離カラムの交換により指示は正常に復帰した。このとき計算値は正常であったので、プロセスの緊急停止には至らなかった。

【0043】

実施例2

実施例1と同様な方法において、図3に示すように、プロピレンを酸化してアクロレインを生成する前段反応器101aに、 $\text{Mo}_{12}\text{B}_1\text{Fe}_1\text{Co}_5\text{Ni}_1\text{W}_{0.5}\text{Si}_1\text{K}_{0.06}$ の組成を有する触媒を充填し、またアクロレインを酸化してアクリル酸を生成する後段反応器101bに $\text{Mo}_{12}\text{V}_{5.0}\text{W}_{1.0}\text{Cu}_{2.2}\text{Sb}_{0.2}$ の組成を有する触媒を充填した。

【0044】

ついで、原料であるプロピレンを前段反応器101aに供給した。また、空気供給源108より空気を前段反応器101aに供給した。前段反応器101aにおける反応生成物を導管113aより後段反応器101bに、調節弁138および流量計139を経て導管140より供給される空気とともに供給し、その反応

生成物は導管 113b および熱交換器 114 を経て吸収塔 115 に供給した。その他については、実施例 1 と同様である。流量計 139 の測定値は、配線 140 によりその信号が入口ガス濃度演算器 128 へ送信された。

**【0045】**

このとき、上記装置は、下記の操作条件で稼動した。

**【0046】**

プロピレン流量	25.3 m <sup>3</sup> (標準状態) / 分
第 1 段反応器用空気流量	137.3 m <sup>3</sup> (標準状態) / 分
第 2 段反応器用空気流量	74.3 m <sup>3</sup> (標準状態) / 分
リサイクルガス流量	182.0 m <sup>3</sup> (標準状態) / 分
吸収塔塔頂温度	61.5 °C
吸収塔塔頂圧力	11 kPa

また、上記各固定値は下記の値を使用した。

**【0047】**

空気温度	31 °C
空気湿度	78 %
プロピレン転化率	97.5 %
プロピレン純度	98.0 %

また、上記規定された範囲として下記の値を設定した。

**【0048】**

プロピレン濃度上限値	8.0 容量%
プロピレン濃度下限値	6.5 容量%
酸素濃度上限値	9.5 容量%
酸素濃度下限値	8.0 容量%

装置稼動後各計測値と分析値の値は、下記のとおりであった。

**【0049】**

プロピレン濃度計算値	7.29 容量%
プロピレン濃度分析値	7.33 容量%
酸素濃度計算値	8.8 容量%

## 酸素濃度分析値

## 8. 8 容量%

稼動 1 ヶ月後にプロピレンのオンライン分析計指示値が急に 0 容量%になったので、オンライン分析計およびプロセス制御装置の点検をしたところ、プロセス制御装置内の信号処理を行なう部品の不良と判明し、部品交換により指示値は正常に復帰した。このときの計算値の指示は正常にあったので、プロセスの緊急停止には至らなかった。

## 【0050】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明による気相酸化反応装置の緊急停止方法は、各導入ガスの流量から計算して得られた各ガスの濃度の値と、ガス分析計による分析値とが共に設定範囲外になったときにのみ該装置の運転を停止させることを特徴とする緊急停止方法であるから、従来方法のように、いずれか一方の設定値を外れても緊急停止していた方法と比し、無駄がなく、運転停止による経済的損失が極めて小さく、しかも、実際の異常時には必ず運転が停止されるという利用を有する。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明による気相反応装置の緊急停止方法の一実施態様を示すフローシート。

【図 2】 緊急停止機構を示すフローチャート。

【図 3】 本発明による気相反応装置の緊急停止方法の他の実施態様を示すフローシート。

## 【符号の説明】

- 1, 101a, 101b…反応器、
- 3, 103…原料ガス（プロピレン）、
- 4, 11, 22, 104, 111, 123, 139…流量計、
- 5, 9, 18, 23, 25, 105, 109, 118, 123, 125…調節弁、
- 7, 107…ガス濃度分析計、
- 8, 108…空気、

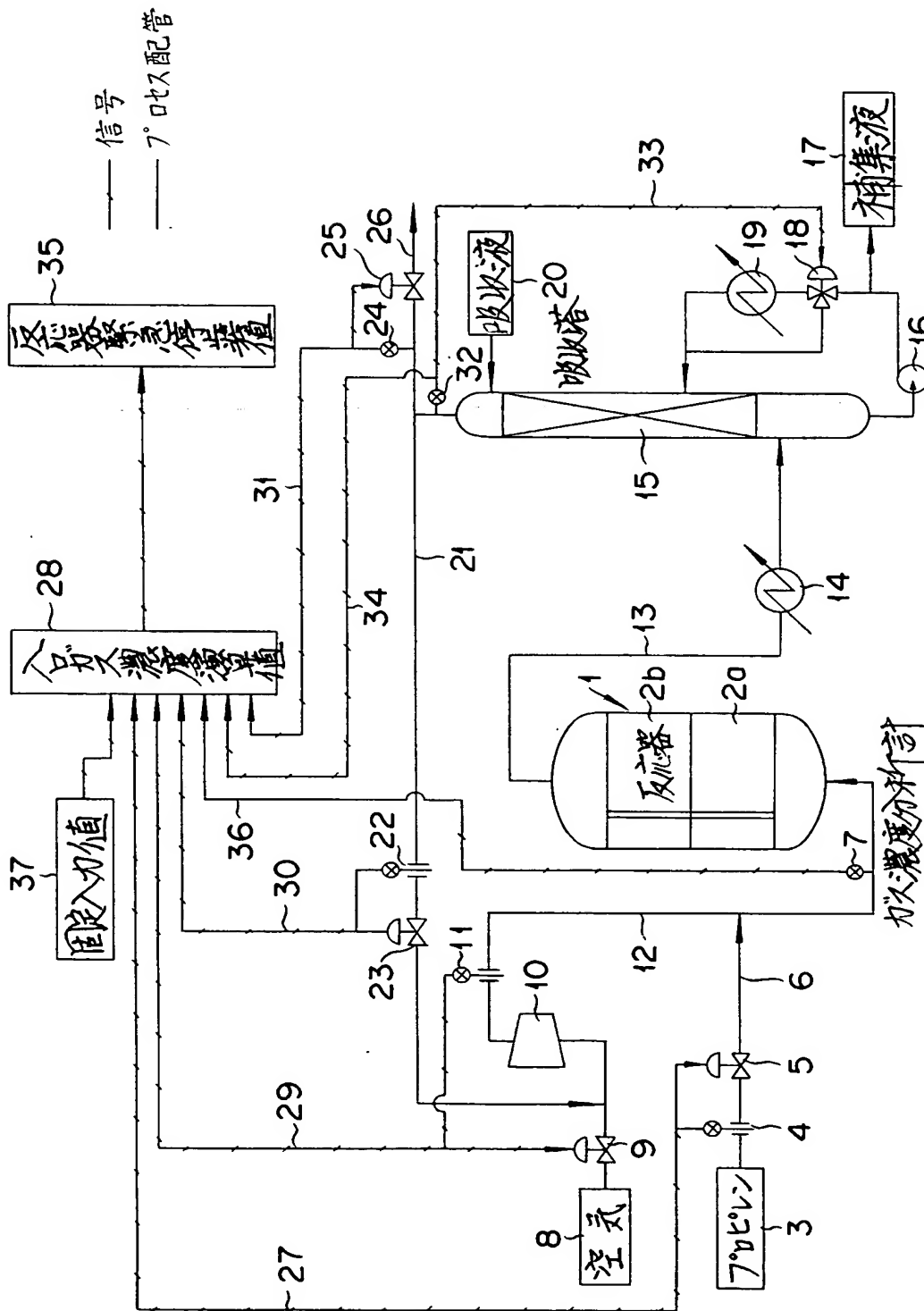


1 5, 1 1 5…吸収塔、  
2 8, 1 2 8…入口ガス濃度演算器、  
3 5, 1 3 5…反応器緊急停止装置、  
3 7, 1 3 7…固定入力値。

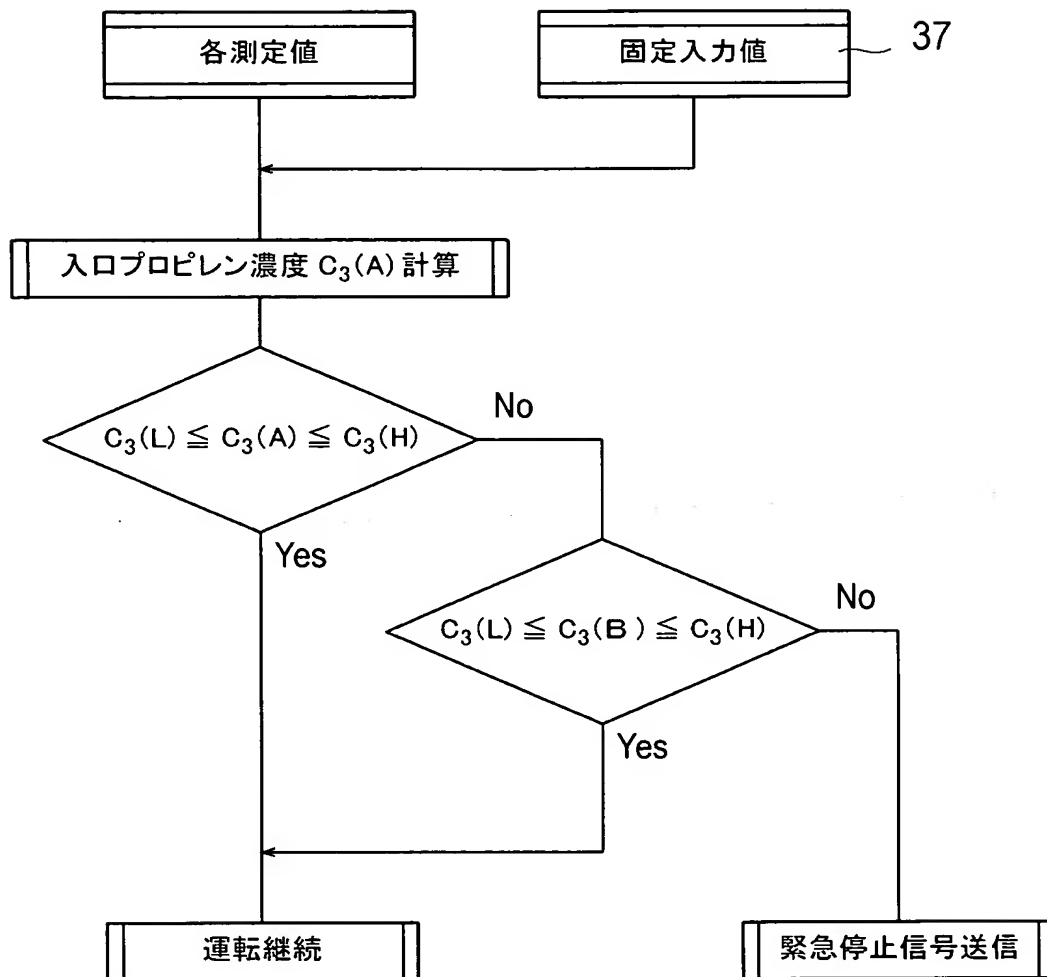
【書類名】

図面

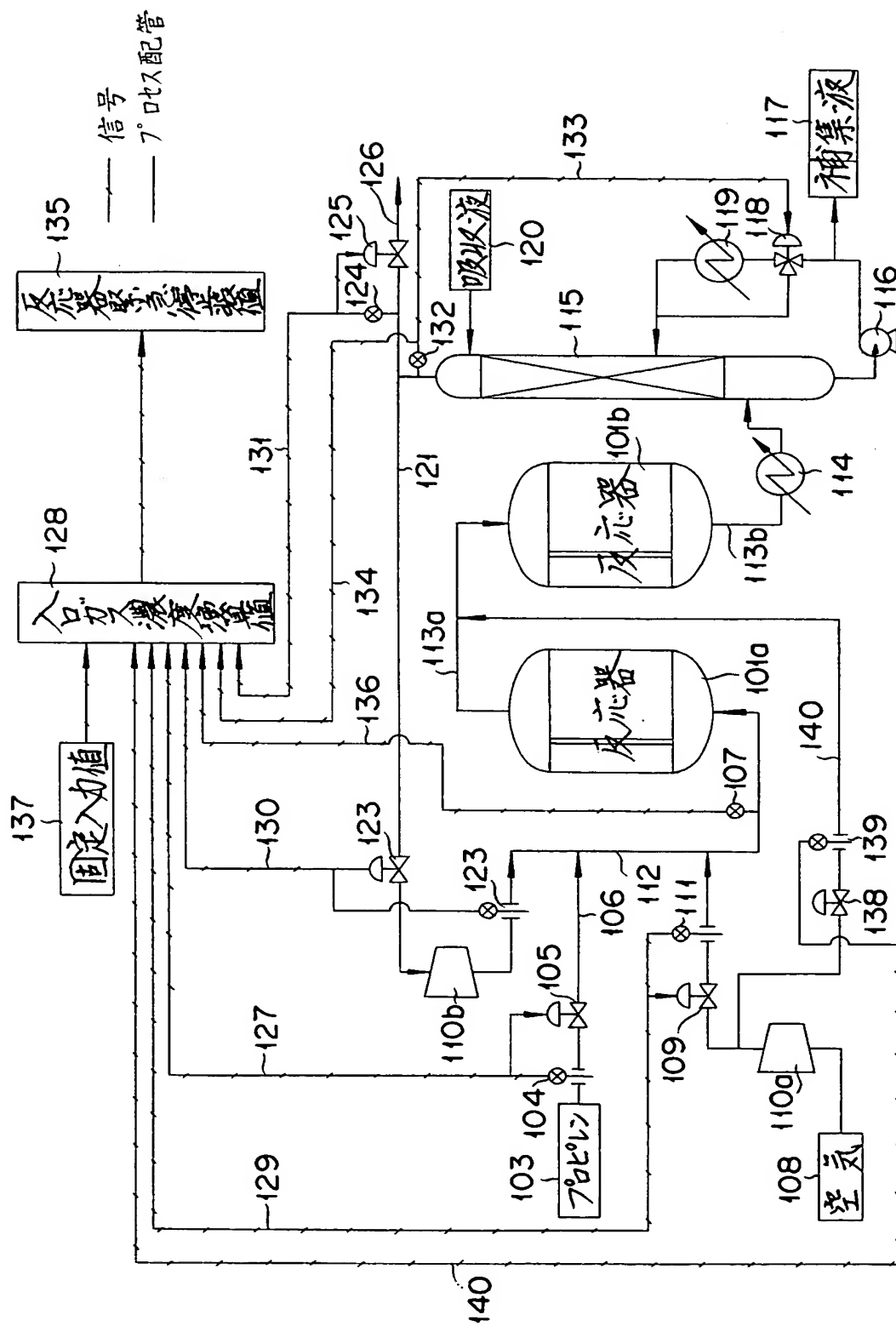
【図 1】



【図 2】



【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 運転の無駄な緊急停止を省き、必要な緊急のみを確実にこなうための不飽和炭化水素の分子状酸素含有ガスによる気相部分酸化反応装置の緊急停止方法を提供する。

【解決手段】 反応器入口の各導入ガスの流量から計算して得られた各ガスの濃度の値と、ガス分析計による分析値とが共に設定範囲外になったときにのみ該装置の運転を停止させるものである。

【選択図】 図 1

特願 2003-070786

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日

2000年12月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名

株式会社日本触媒